

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-108048

(43)Date of publication of application : 19.04.1990

(51)Int.CI. G03C 7/392

G03C 1/42

(21)Application number : 63-262336

(71)Applicant : **KONICA CORP**

(22)Date of filing : 17.10.1988

(72)Inventor : **ISHIKAWA MINORU**
IRIE KOJI
KIDA SHUJI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve sharpness and graininess and to improve development processing stability by specifying the average grain size of the silver halide particles in respective photosensitive silver halide emulsion layers to $\leq 0.5\mu\text{m}$ and incorporating specific compds. into at least one layer thereof.

CONSTITUTION: The average grain size of the silver halide particles in the respective photosensitive silver halide emulsion layers of the silver halide color photographic sensitive material having photograph constituting layers including a red-sensitive layer, green-sensitive layer and blue-sensitive layer on a base is specified to $\leq 0.5\mu\text{m}$. Compds. which can scavenge the oxidation products of a developing agent or can release the precursors thereof by reacting with the above-mentioned oxides are incorporated into at least one layer of the photograph constituting layers. The sharpness and graininess of the images are improved in this way and the fluctuations in gradation by a change in developing time or by continuous processing are decreased. An effect of stabilizing a color development processing is obtd. as well.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-108048

⑬ Int. Cl. 5

G 03 C 7/392
1/42

識別記号

序内整理番号

6906-2H
7102-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)4月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全19頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特願 昭63-262336

⑰ 出願 昭63(1988)10月17日

⑱ 発明者 石川 実 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑲ 発明者 入江 康志 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑳ 発明者 木田 修二 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

㉑ 出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明細書

〔発明の背景〕

1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に赤感性層、緑感性層及び青感性層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、各感光性ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均粒径が0.5μm以下であり、かつ、該写真構成層の少なくとも一層が、現像主蒸の酸化生成物と反応して酸化物をスカベンジし得る化合物、或はその前駆体を放出し得る化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するもので、更に詳しく述べては鮮銳性、粒状性が著しく改善され、かつ、現像処理安定性の優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

以下略

近年、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の進歩は著しく、高感度化、高画質化された感光材料が次々と世に出され、高画質化技術によりスマートフォーマットのフィルム（例えば110フィルム、ディスクフィルム）でも良好な写真が得られるようになってきた。更に高画質化をめざし、米国特許3,402,046号には、光散乱の少ないハロゲン化銀乳剤粒子を特定した技術が記載され、米国特許3,658,536号には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料特有の感色性の異なるハロゲン化銀乳剤層を、支持体上に層配置を変えること等により、主に光学的な有効利用法によって鮮銳性を良化する技術が記載されている。

一方米国特許3,227,554号には、D-I-Rカプラー、D-I-R化合物を用いた技術が記載され、英国特許2,083,640号には移動性の色素を生じるようなカプラーを用いた技術が開示され、特開昭60-128443号公報には、平均沃化銀含有率の高いハロゲン化銀を用いる技術が開示され、これらにより

粒状性を良化することが提案されている。

このような新規技術の構築により、益々ハロゲン化銀カラー写真感光材料の高画質化は達成されるものと考えられるが、前記の各技術は発色現像工程における現像処理安定性が劣化するという欠点が見られ、近年のミニラボ化、迅速処理化、或は発色現像液の低補充化に伴い変動巾のコントロールは、より難しくなってきている。

これらの問題を解決する手段として種々の検討がなされてきたが、今だ問題点の解決に至らず鮮銳性、粒状性が改善され、かつ、現像処理安定性の優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料が求められている。

【発明の目的】

本発明は鮮銳性及び粒状性が著しく改善され、かつ、現像処理安定性の優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することを目的とする。

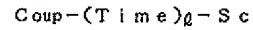
【発明の構成】

本発明者等は競意検討を重ねた結果、上記目的を支持体上に赤感性層、緑感性層及び青感性層を

含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、各感光性ハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均粒径が0.5μm以下であり、かつ、該写真構成層の少なくとも一層が、現像主薬の酸化生成物と反応して酸化物をスカベンジし得る化合物、或はその前駆体を放し得る化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料により達成されることを見出し、本発明をなすに至った。

本発明における現像主薬の酸化生成物と反応して酸化物をスカベンジし得る化合物あるいは、その前駆体を放し得る化合物(以下「DSR化合物」と称する)は、好ましくは一般式(DSR-I)によつて表される。

一般式(DSR-I)



上記一般式(DSR-I)において、Coupは発色現像主薬酸化体との反応により (Time) $n - \text{Sc}$ を放し得るカブラー残基を表し、TimeはTime - ScがCoupから放出された後、Scを放出する

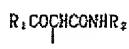
-3-

-4-

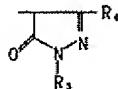
ことができるタイミング基を表し、ScはCoup又はTime - Scから放出された後、発色現像主薬酸化体を酸化還元反応又はカップリング反応によりスカベンジし得る発色現像主薬酸化体のスカベンジャーを表し、nは0又は1を表す。

更に一般式(DSR-I)で表される化合物を具体的に説明すると、Coupで表されるカブラー残基は、一般にイエローカブラー残基、マゼンタカブラー残基、シアンカブラー残基、又は実質的に画像形成発色色素を形成しないカブラー残基であり、好ましくは下記一般式(Ia)ないし(Ih)で表されるカブラー残基である。

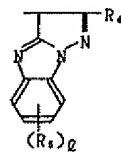
一般式(Ia)



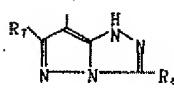
一般式(Ib)



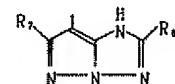
一般式(Ic)



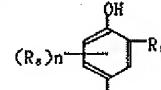
一般式(Id)



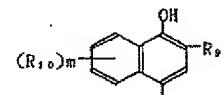
一般式(Ie)



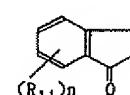
一般式(If)



一般式(Ig)



一般式(Ih)



上記一般式(Ia)において、R₁はアルキル基、アリール基、アリールアミノ基を表し、R₂はアリール基、アルキル基を表す。

上記一般式(Ib)において、R₁はアルキル基、アリール基を表し、R₂はアルキル基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、アリールウレア基、アルキルウレア基を表す。

上記一般式(Ic)において、R₁は一般式(Ib)のR₁と同様であり、R₂はアシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表す。

上記一般式(Id)及び(Ie)において、

R_1 はアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシ基、アリールウレイド基、アルキルウレイド基を表し、 R_2 はアルキル基、アリール基を表す。

上記一般式 [I f] において、 R_1 はアシルアミノ基、カルバモイル基、アリールウレイド基を表し、 R_2 はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基を表す。

上記一般式 [I g] において、 R_1 は一般式 [I f] と同義であり、 R_2 はアミノ基、炭酸アミド基、スルホンアミド基、ヒドロキシル基を表す。

上記一般式 [I h] において R_1 はニトロ基、アシルアミノ基、コハク酸イミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。

また、上記一般式中、[I c] における n は 0 ~ 3、[I f] 及び [I h] における n は 0 ~ 2、一般式 [I g] における m は 0 又は 1 の整数を表

し、 l 、 n が 2 以上のとき、各 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は各々、同一でも異なっていてもよい。

上記各基は、置換基を有するものを含み、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホンアミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、アルコキシ基、カルボニルオキシ基、アシルアミノ基、アリール基等の他、いわゆるビス型カプラー、ポリマー型カプラーを構成するカプラー部分を含むものが挙げられる。

上記各一般式における R_{11} ~ R_{13} の呈する親油性は目的に応じて任意に選ぶことができ、通常の画像形成カプラーの場合、 R_{11} ~ R_{13} の炭素原子数の総和は 10 ~ 60 が好ましく、更に好ましくは 15 ~ 30 である。又、発色現象により生成する色素を、感光材料中を適度に移動することができるようする場合には、該 R_{11} ~ R_{13} の炭素原子数の総和は 15 以下が好ましい。

又、実質的に画像形成発色色素を生成しないカプラーとは、発色色素を生成しないもの他に、

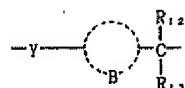
-7-

-8-

発色色素が感光材料から処理液中に流出する、所謂、流出性色素形成カプラー、処理液中の成分と反応して漂白される、所謂、漂白性色素形成カプラーなど、現像処理後色像が残らないものを意味し、流出性色素形成カプラーの場合には、 R_{11} ~ R_{13} の炭素原子数の総和は 15 以下が好ましく、更に R_{11} ~ R_{13} の置換基として少なくとも一つのカルボキシル基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルホンアミド基を有することが好ましい。

前記一般式 [DSR-I] において、Time で表されるタイミング基は、好ましくは下記一般式 [I i]、[I j] 又は [I k] で示される。

一般式 [I i]

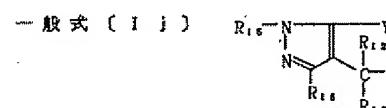


式中、B はベンゼン環又はナフタレン環を完成するのに必要な原子群を表し、Y は -O-、

R_{12} 又は $-N-$ を表し、前記一般式 [DSR-I]

の Coup (カップリング成分) の活性点に結合する。 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

上記 $-C-$ 基は Y に対しオルト位又はパラ位に置換されており、他方は前記一般式 [DSR-I] -S- に結合している。



式中、Y、 R_{12} 、 R_{13} は各々、前記一般式 [I i] と同義であり、 R_{16} は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基又は複素環残基を表し、 R_{15} は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アミノ基、酸アミド基、スルホンアミド基、カルボキシル基、アルコキジカルボニル基、カルバモイル基又はシアノ基を表す。

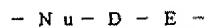
又、上記一般式 [I j] で表されるタイミング基は、前記一般式 [I i] と同様に、Y が前記一

般式 [DSR-I] の Coup (カップリング成分)

の活性点に、又、 $\text{—C}(\text{R}_{12})\text{—}$ が Sc に結合している。

次に分子内求核置換反応により Sc を放出する Time 基としては下記一般式 (Ik) で示されるものがある。

一般式 [Ik]



式中、 Nu は電子の豊富な酸素、硫黄又は窒素原子等を有している求核基を表し、前記一般式 [DSR-I] の Coup (カップリング成分) の活性点に結合している。 E は電子の不十分なカルボニル基、チオカルボニル基、ホスフィニル基又はチオホスフィニル基等を有している求電子基を表す。この求電子基 E は Sc のヘテロ原子と結合しており、 D は Nu 及び E を立体的に関係づけていて、 Coup (カップリング成分) から Nu が放出された後、3員～7員環の形成を伴なう反応により分子内求核置換を破り、かつそれによって Sc を放出することのできる結合基を表す。

-11-

で表されたカブラーと同様に目的に応じて任意に選ばれるが、本発明の効果を最大限に発揮させるためには、 Sc の炭素数の総和は 6～50、好みしくは 6～30、更に好みしくは 6～20 である。

Sc がカップリング反応により発色現像主薬酸化体をスカベンジするものである時には、該 Sc は種々のカブラー残基であることができるが、好みしくは実質的に画像形成発色色素を形成しないカブラー残基であり、前述の流出性色素形成カブラー、漂白性色素形成カブラー及び反応活性点に非離脱性の置換基を有し色素を形成しない Weiss カブラー等を利用することができる。

DSR 化合物の具体的化合物としては、例えば英國特許 1546837 号、特開昭 52-150631 号、同 57-111536 号、同 57-11537 号、同 57-138636 号、同 60-185950 号、同 60-203943 号、同 60-213944 号、同 60-214358 号、同 61-53643 号、同 61-84646 号、同 61-751 号、同 61-102646 号、同 61-102647 号、同 61-107245 号、同 61-113060 号、同 61-231553 号、同 61-233741 号、同 61-236550 号、同 61-236551 号、同 61-

又、 Sc で表される発色現像主薬酸化体のスカベンジャーは酸化還元型のものとカップリング型のものとがある。

一般式 [DSR-I] において、 Sc が酸化還元反応によって発色現像主薬酸化体をスカベンジするものである時には、該 Sc は発色現像主薬酸化体を還元し得る基であり、例えば Angew. Chem. Int. Ed., 17 875～886 (1978), The Theory of the Photographic Process 第 4 版 (Mac Millan 1977) 11 章、特開昭 59-5247 号等に記載された還元剤が好みしく、又現像時にそれら還元剤を放出できる前駆体であってもよい。具体的には、 $—\text{OH}$ 基、 $—\text{NHSO}_2\text{R}$ 基、 $—\text{NHSO}_2\text{N}^{\text{R}}\text{R}'$ 基、 $—\text{N}^{\text{R}}\text{R}'$ 基

(式中、 R, R' は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリールの各基を表す) を少なくとも 2 つ有するアリール基、複素環基が好みしく、中でもアリール基が好みしく、フェニル基が更に好みしい。

Sc の親油性は、上記一般式 [Ia] ～ [Ih]

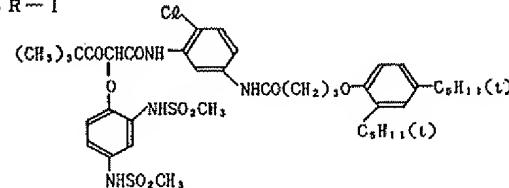
-12-

238057 号、同 61-240240 号、同 61-249052 号、同 62-81638 号、同 62-205346 号、同 62-287249 号等に記載されたものがある。

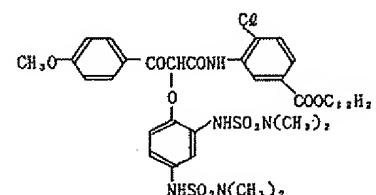
Sc として、酸化還元型スカベンジャーを好みしく用いることができ、この場合には発色現像主薬酸化体を還元することによって発色現像主薬を再利用することができる。

次に一般式 [DSR-I] で表される DSR 化合物を例示するが、本発明は下記例示化合物に限定されものではない。

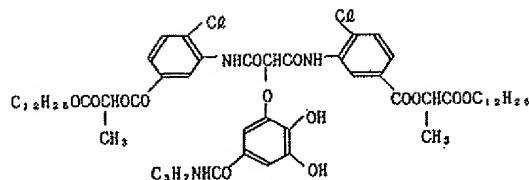
DSR-1



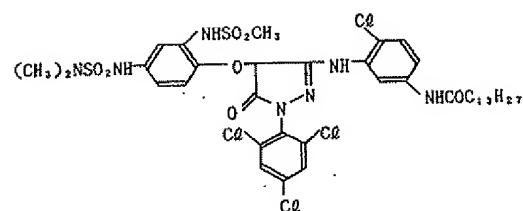
DSR-2



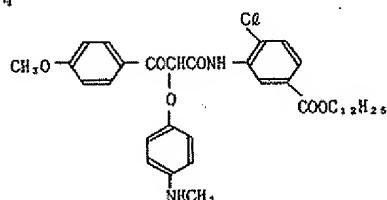
DSR = 3



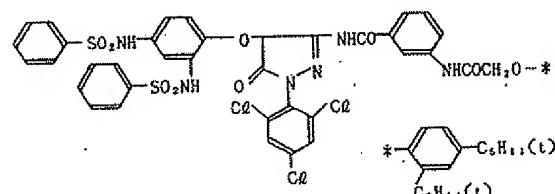
DSR-8



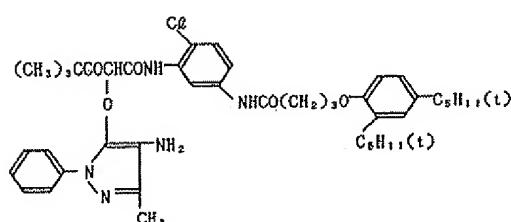
DSR - 4



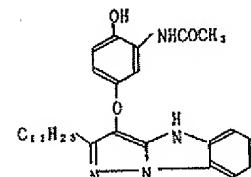
DSR-7



DSR-15



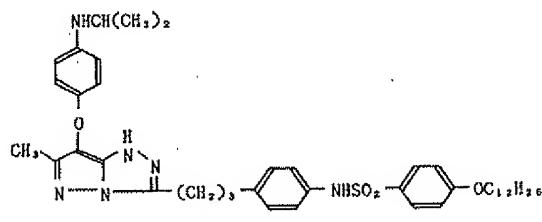
PSR-8



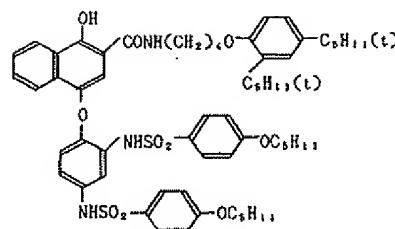
- 15 -

- 16 -

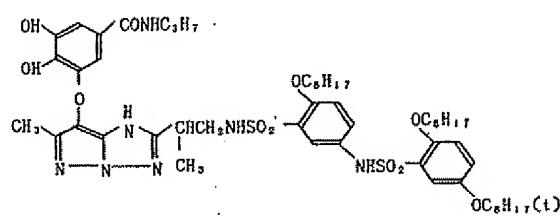
DSR-9



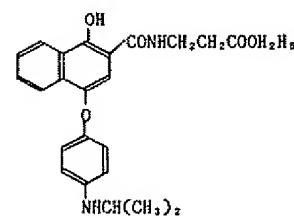
D S R - 12



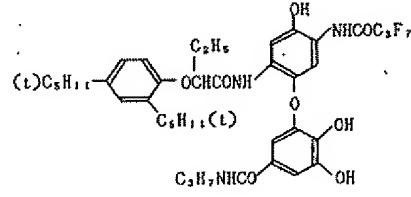
D S R - 10



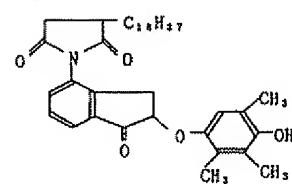
D S R - 13



DSR-11



DSR-14

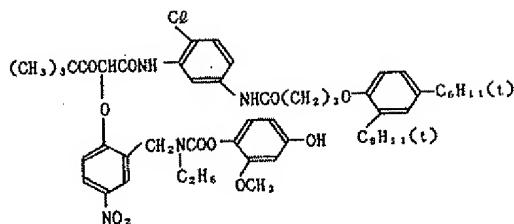


— 19 —

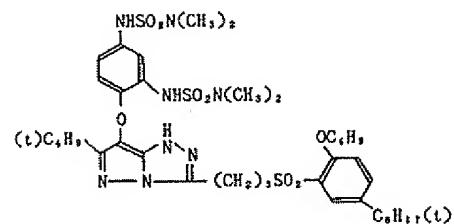
—551—

— 18 —

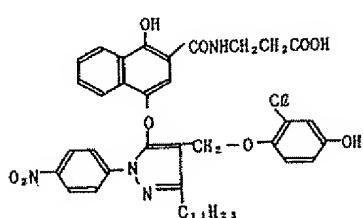
D S R - 15



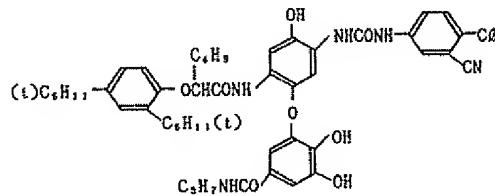
D S R - 18



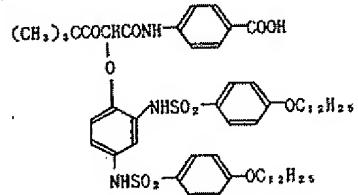
D S R - 16



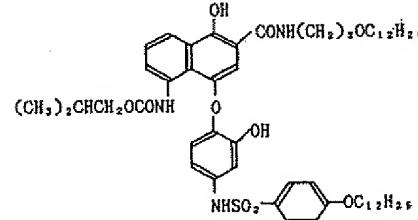
D S R - 19



D S R - 17



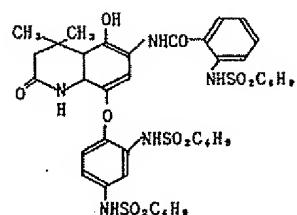
D S R - 20



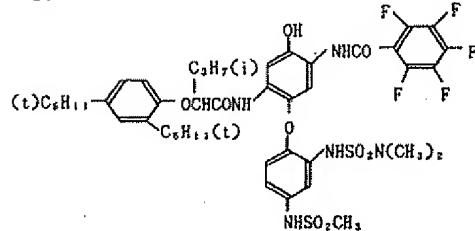
- 19 -

- 20 -

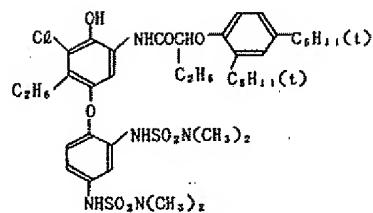
D S R - 21



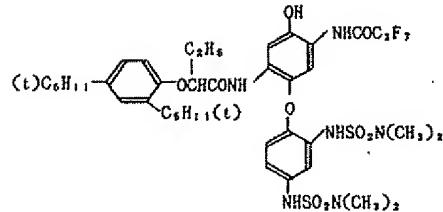
D S R - 24



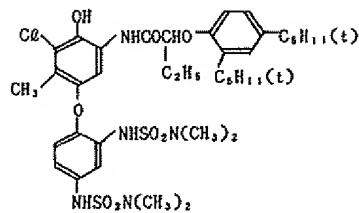
D S R - 22



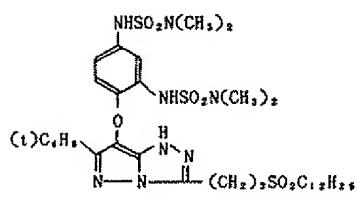
D S R - 25



D S R - 23



D S R - 26

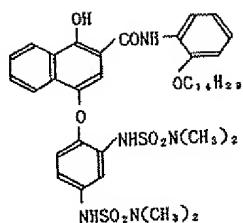


- 21 -

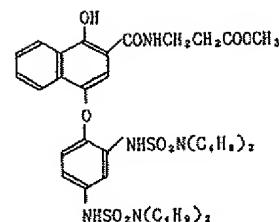
- 552 -

- 22 -

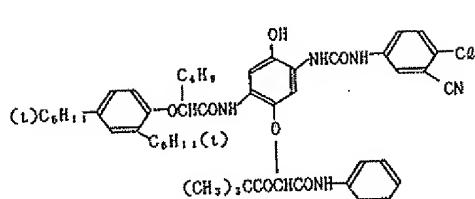
D S R - 27



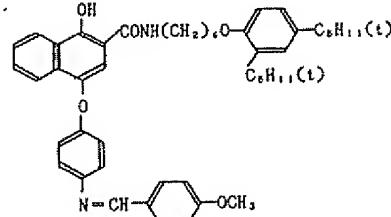
D S R - 30



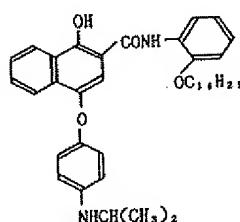
D S R - 28



D S R - 31

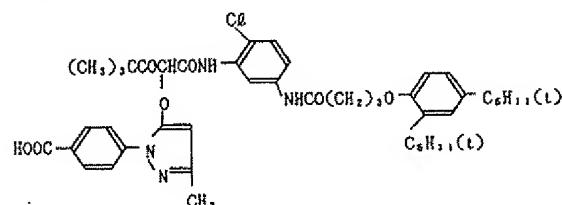


D S R - 29



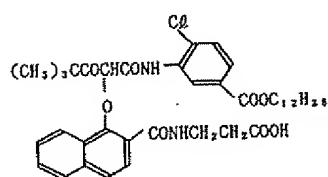
- 23 -

D S R - 32

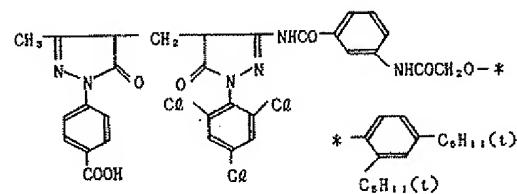


- 24 -

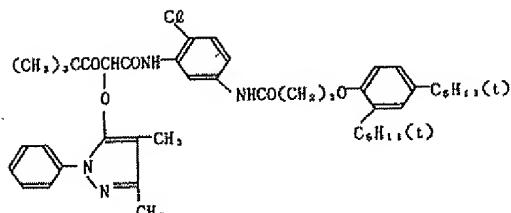
D S R - 33



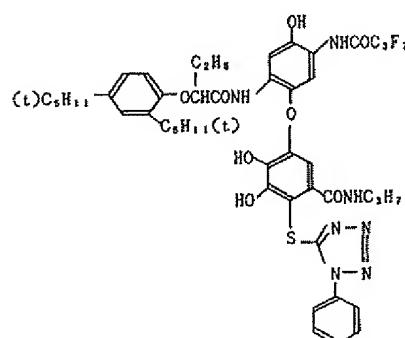
D S R - 36



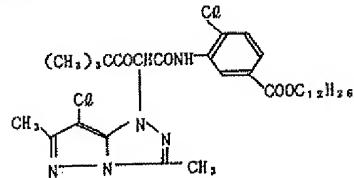
D S R - 34



D S R - 37



D S R - 35

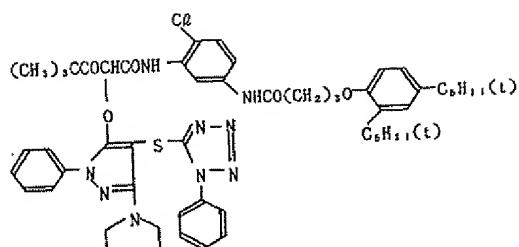


- 25 -

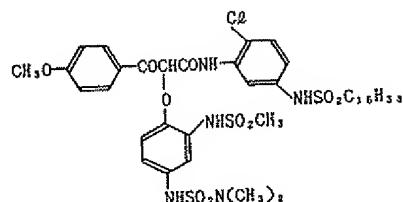
— 553 —

- 26 -

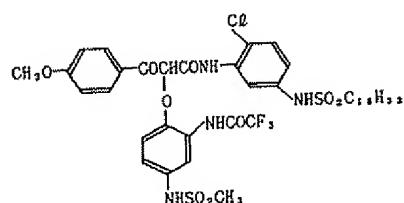
DSR-38



DSR-39



DSR-40



-27-

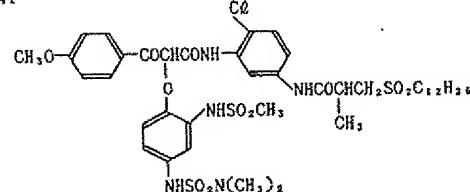
これらの D S R 化合物は、一般に乳剤層中の銀 1 モル当り $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ モルが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルを用いる。

これらの D S R 化合物を本発明に係るハロゲン化銀乳剤中、又は他の写真構成層塗布液中に含有せしめるには、該 D S R 化合物がアルカリ可溶性である場合には、アルカリ性溶液として添加してもよく、油溶性である場合には、例えば米国特許 2,322,027号、同 2,801,170号、同 2,801,171号、同 2,272,191号、同 2,304,940号等に記載の方法に従って、D S R 化合物を高沸点溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、微粒子状に分散してハロゲン化銀乳剤に添加するのが好ましい。

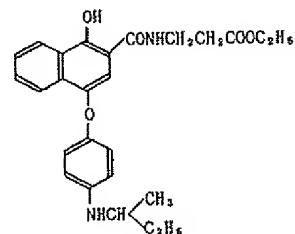
上記の D S R 化合物は、特開昭 57-138638号、同 57-155537号、同 57-171334号、同 58-11941号、同 61-53643号、同 61-84646号、同 61-86751号、同 61-102646号、同 61-102647号、同 61-107245号、同 61-113060号等に記載された方法によって合成することができる。

本発明の D S R 化合物から現像時に画像の濃度

DSR-41



DSR-42



本発明の D S R 化合物は、感光性ハロゲン化銀乳剤層及び/又は非感光性の写真構成層に添加することができるが、感光性ハロゲン化銀乳剤層に添加するのが好ましい。

本発明の D S R 化合物は、同一層に 2 種以上含ませることができる。又、同じ D S R 化合物を異なる 2 つ以上の層に含ませてもよい。

-28-

に対応して放出された、酸化された現像主葉とカップリング反応もしくは酸化還元反応する化合物或はその前駆体は、感光乳剤層内においては、画像濃度に対応して色素形成反応（カップリング反応）を抑制し、画像の鮮銳度向上等のいわゆるインテラ・イメージ効果を生じ、また他方、それが拡散した他層においては、その層の色素形成反応を拡散源の層の画像の濃度に対応して阻害するマスク作用等のいわゆるインター・イメージ効果を生ずるという 2 種のイメージ効果を得ることが可能である。

本発明の D S R 化合物は、感光性ハロゲン化銀乳剤層及び/又は非感光性の写真構成層に添加することができるが、感光性ハロゲン化銀乳剤層に添加するのが好ましい。

本発明の D S R 化合物は、同一層に 2 種以上含ませることができる。又同じ D S R 化合物を異なる 2 つ以上の層に含ませてもよい。

これらの D S R 化合物は、一般に乳剤層中の銀 1 モル当り $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ モルが好ましく、

より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルを用いる。これらの D S R 化合物を本発明に係るハロゲン化銀乳剤中又は他の写真構成層塗布液中に含有せしめるには、該 D S R 化合物がアルカリ可溶性である場合には、アルカリ性溶液として添加してもよく、油溶性である場合には、例えば米国特許 2,322,027 号、同 2,801,170 号、同 2,801,171 号、同 2,272,191 号及び同 2,304,940 号に記載の方法に従つて、D S R 化合物を高沸点溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、微粒子状に分散してハロゲン化銀乳剤に添加するのが好ましい。

上記の D S R 化合物は、特開昭 57-138638 号、同 57-155537 号、同 57-171334 号、同 58-111941 号、同 61-53643 号、同 61-84646 号、同 61-86751 号、同 61-102646 号、同 61-102647 号、同 61-107245 号、同 61-113060 号等に記載された方法によって合成することができる。

本発明の D S R 化合物から現像時に画像の濃度に対応して放出された酸化された現像主薬とカップリング反応もしくは酸化還元反応する化合物或

はその前駆体は、感光乳剤層内においては、画像濃度に対応して色素形成反応(カップリング反応)を抑制し、画像の鮮銳度向上等のいわゆるインストラ・イメージ効果を生じ、又他方、それが拡散した他層においては、その層の色素形成反応を拡散層の層の画像の濃度に対応して阻害するマスク作用等のいわゆるインター・イメージ効果を生ずるという 2 種のイメージ効果を得ることが可能である。

本発明の写真構成層としては、感光性ハロゲン化銀乳剤層の他に、中間層、保護層、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等が挙げられる。

本発明における平均粒径 \bar{r} とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合はその直径、又立方体や球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算した時の直径の平均値であって、個々のその粒径が r_i であり、その数が n_i であるとき、下記(1)式によって定義されたものである。

$$\bar{r} = \frac{\sum n_i r_i}{\sum n_i} \quad \dots \dots (1)$$

-32-

報を参考にできる。

更に高度な単分散乳剤を得る方法としては、特開昭 60-122935 号公報に開示されたテトラザイントン化合物存在下での成長方法等が適用できる。

本発明に係るカラー感光材料の写真構成層の乾燥膜厚は、18 μm 以下が好ましい。

本発明における該乾燥膜厚とは、23°C、55% 調湿下での測定膜厚を意味している。膜厚を測定する場合には、乾燥試料の断面を走査型電子顕微鏡で拡大撮影して行う。

本発明において乾燥膜厚の上限を18 μm 以下が好ましいのは、鮮銳性の改良を目的とする観点によるもので、更に好ましくは 16 μm ~ 10 μm である。

本発明に係るハロゲン化銀カラー写真感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀の全量は銀に換算して 3 ~ 6 g/m² が好ましく、更に好ましくは 3.5 ~ 5.0 g/m² である。

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤としては、通常のハロゲン化銀乳剤の任意のものを用いることができる。

粒径は例えば該粒子を電子顕微鏡で 1 万倍から 5 万倍に拡大して投影し、そのプリント上の粒子直径又は投影時の面積を実測することによって得ることができる。

本発明において平均粒径 0.5 μm 以下の感光性ハロゲン化銀乳剤は、単分散ハロゲン化銀乳剤が好ましい。

単分散ハロゲン化銀乳剤とは、(2)式で定義される標準偏差 S を、(1)式で定義される平均粒径 \bar{r} で割った S / \bar{r} (= 分布の広さ) が 0.2 以下であるものをいう。

$$S = \sqrt{\frac{\sum (r - \bar{r})^2 n_i}{\sum n_i}} \quad \dots \dots (2)$$

更に好ましくは分布の広さが 0.15 以下のものである。

単分散乳剤は種粒子を含むゼラチン溶液中に、水溶性銀塩溶液と水溶性ハライド溶液を、pA g 及び pH の制御下ダブルジェット法によって加えることによって得ることができる。添加速度の決定に当っては、特開昭 54-48521 号、同 58-49938 号公

該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて、所望の波長域に分光増感することができる。

本発明においては、ハロゲン化銀粒子の少なくとも一部に減感剤を含有したもの用いることができる。

広い露光ラチチュードを得るために、平均粒径の異なるハロゲン化銀粒子を混合使用することもできるが、粒径の小さい低感度ハロゲン化銀粒子の代わりに減感剤を含有するハロゲン化銀粒子を用いれば、ハロゲン化銀粒子の感度を変えることなく平均粒径差を小さくすることができ、更に平均粒径が等しく、かつ感度の異なるハロゲン化銀粒子の混合使用も可能となる。

即ち、減感剤を含有するハロゲン化銀粒子を用いることにより、粒子全体の変動係数を小さくしても広い露光ラチチュードを得ることができる。

従って、同一環境に曝される、これら変動係数の小さいハロゲン化銀粒子は、経時変化及び現像処理の変動に対する写真性能が安定され好ましい。

-35-

る。

ドーピング量が 10^{-2} モル / AgX モル以下では粒子の生長に大きな影響を与えることが少ないので、同一の粒子生長条件、ひいては同パッチの生長としても粒径分布の小さいハロゲン化銀粒子を調製することができる。

ドーピング条件を異にしたハロゲン化銀粒子を実用に供する条件に整えた後、これらを所定量比で混合し同一パッチに調え、化学増感をかけることも可能である。各ハロゲン化銀粒子は、その資質に基づいて増感効果を受容し、感度差、混在比によって広いラチチュードを有する乳剤が得られる。

ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

更に生産技術の面から見ると、感度の異なるハロゲン化銀粒子の混合系を同パッチで化学増感することも可能となる。

減感剤としては、金属イオンの他、カブリ防止剤、安定剤、減感色素等、種々のものが使用できる。中でもイオンドーピング法が好ましい。

ドーピングに用いる金属イオンとしては、Cu, Cd, Zn, Pd, Fe, Tl, Rh, Bi, Ir, Au, Os, Pd等の金属イオンが挙げられ、これらの金属イオンは例えばハロゲン化銀等として用いることができ、又、2種以上併用することもできる。ドーピング中の AgX 混合系の pH は 5 以下であることが好ましい。

又、これら金属イオンのドーピング量は金属イオンの種類、ハロゲン化銀粒子の粒径、金属イオンのドーピング位置、目的とする感度等により種々異なるが、 AgX 1 モルに対して $10^{-12} \sim 10^{-2}$ モルが好ましく、特に $10^{-11} \sim 10^{-4}$ モルが好ましい。

更に金属イオンの種類、ドーピング位置及びドーピング量を選ぶことによりハロゲン化銀粒子に対して種々の異なる感度資質を与えることができる。

-36-

カラー写真用感光材料の乳剤層には、カブラーが用いられる。

更に色補正の効果を有しているカラードカブラー、競合カブラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び/又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしくは漂白される染料が含有させられてもよい。

感光材料にはホルマリンスカベンジャー、蛍光増白剤、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、

パライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

特に90秒以下の迅速発色現像(発色現像主薬の增量、高pH、高温処理)が好ましい。

又、発色現像液の補充量は、ハロゲン化銀カラーワ写真感光材料1m²当り900ml以下を補充し処理することが好ましい。

〔実施例〕

以下本発明の具体例実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

以下の全ての実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は特に記載のない限り1m²当りのグラム数を示す。又、ハロゲン化銀とコロイド層は銀に換算して示した。

実施例1

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から

形成して、多層カラー写真感光材料(試料)を作製した。

試料-1(比較)

第1層：ハレーション防止層(HC-1)

黒色コロイド銀	… 0.20
UV吸収剤(UV-1)	… 0.20
カラードカプラー(CC-1)	… 0.05
カラードカプラー(CM-2)	… 0.05
高沸点溶媒(OII-1)	… 0.20
ゼラチン	… 1.5

第2層：中間層(IL-1)

UV吸収剤(UV-1)	… 0.01
高沸点溶媒(OII-1)	… 0.01
ゼラチン	… 1.5

第3層：低感度赤感性乳剤層(RL)

沃臭化銀乳剤(Em-1-①)	… 0.6
〃(Em-2-②)	… 0.2
増感色素(SD-1)4.0×10 ⁻⁴ (モル/銀1モル)	
〃(SD-2)4.0×10 ⁻⁴ (〃)	
〃(SD-3)0.8×10 ⁻⁴ (〃)	

-40-

シアノカプラー(C-1)	… 0.65
カラードシアノカプラー(CC-1)	… 0.06
DIR化合物(D-1)	… 0.004
高沸点溶媒(OII-1)	… 0.6
ゼラチン	… 1.5

第4層：高感度赤感性乳剤層(RH)

沃臭化銀乳剤(Em-3-①)	… 0.8
増感色素(SD-1)3.5×10 ⁻⁴ (モル/銀1モル)	
〃(SD-2)3.5×10 ⁻⁴ (〃)	
〃(SD-3)0.2×10 ⁻⁴ (〃)	
シアノカプラー(C-2)	… 0.16
〃(C-3)	… 0.02
カラードシアノカプラー(CC-1)	… 0.03
DIR化合物(D-2)	… 0.07
高沸点溶媒(OII-1)	… 0.2
ゼラチン	… 1.3

第5層：中間層(IL-2)

ゼラチン	… 0.7
------	-------

第6層：低感度緑感性乳剤層(GL)

沃臭化銀乳剤(Em-1-①)	… 0.6
----------------	-------

増感色素(SD-4)8.0×10 ⁻⁴ (モル/銀1モル)	
〃(SD-5)1.6×10 ⁻⁴ (〃)	
マゼンタカプラー(M-1)	… 0.1
〃(M-2)	0.1
カラードマゼンタカプラー(CM-1)	… 0.1
DIR化合物(D-3)	… 0.02
〃(D-4)	… 0.004
高沸点溶媒(OII-2)	… 0.3
ゼラチン	… 1.0

第7層：高感度緑感性乳剤層(GH)

沃臭化銀乳剤(Em-3-①)	… 0.7
増感色素(SD-6)2.7×10 ⁻⁴ (モル/銀1モル)	
〃(SD-7)4.5×10 ⁻⁴ (〃)	
〃(SD-8)1.0×10 ⁻⁴ (〃)	
マゼンタカプラー(M-2)	… 0.09
カラードマゼンタカプラー(CM-2)	… 0.04
DIR化合物(D-3)	… 0.006
高沸点溶媒(OII-2)	… 0.5
ゼラチン	… 1.0

第 8 層 : イエロー フィルター層 (YC)	''	(Y-2)	… 0.05
黄色コロイド銀	… 0.1	高沸点溶媒 (OII-3)	… 0.07
色汚染防止剤 (SC-1)	… 0.1	ゼラチン	… 1.1
高沸点溶媒 (OII-3)	… 0.1	第 11 層 : 第 1 保護層 (PRO-1)	
ゼラチン	… 0.8	微粒子沃氧化銀乳剤	… 0.2
第 9 層 : 低感度青感性乳剤層 (BL)		(平均粒径 0.08 μ m AgI 2 モル %)	
沃氧化銀乳剤 (Em-1-①)	… 0.25	UV 吸收剤 (UV-1)	… 0.10
'' (Em-2-①)	… 0.10	'' (UV-2)	… 0.05
増感色素 (SD-10) 1.1×10^{-3} (モル / 銀 1 モル)		高沸点溶媒 (OII-1)	… 0.1
イエロー カブラー (Y-1)	… 0.5	'' (OII-4)	… 0.1
'' (Y-2)	… 0.1	ホルマリンスカベンジャー (HS-1) … 0.5	
DIR 化合物 (D-2)	… 0.01	'' (HS-2) … 0.2	
高沸点溶媒 (OII-3)	… 0.3	ゼラチン	… 1.0
ゼラチン	… 1.0	第 12 層 : 第 2 保護層 (PRO-2)	
第 10 層 : 高感度青感性乳剤層 (BH)		界面活性剤 (Su-1) … 0.005	
沃氧化銀乳剤 (Em-3-①)	… 0.3	アルカリで可溶性のマット化剤 … 0.05	
'' (Em-1-①)	… 0.1	(平均粒径 2 μ m)	
増感色素 (SD-9) 1×10^{-4} (モル / 銀 1 モル)		ポリメチルメタクリレート … 0.05	
'' (SD-10) 3×10^{-4} ('')		(平均粒径 2 μ m)	
イエロー カブラー (Y-1)	… 0.30	滑り剤 (WAX-1) … 0.04	

ゼラチン … 0.5

尚、各層には上記組成物の他に、露布助剤 Su-2、分散助剤 Su-3 及び Su-4、硬膜剤 H-1 及び H-2、安定剤 ST-1、カブリ防止剤 AF-1 及び MW: 10,000 と 1,100,000 を有した 2 種類の AF-2 を添加した。乾燥膜厚は 16.0 μ m であった。

Em-1-① 平均沃化銀含有率 … 7.0 モル %

単分散性 (分布の広さ 18 %) の表面
低沃化銀 (2 モル %) 含有型乳剤

Em-2-① 平均沃化銀含有率 … 2.0 モル %

単分散性 (分布の広さ 18 %) で表面
奥化銀含有乳剤

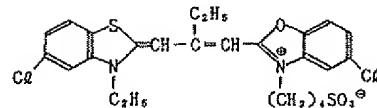
Em-3-① 平均沃化銀含有率 … 7.0 モル %

単分散性 (分布の広さ 16 %) の表面
低沃化銀 (1.0 モル %) 含有型乳剤

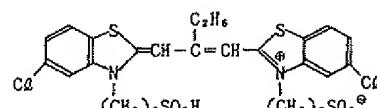
$$\text{分布の広さ} = \frac{\text{標準偏差}}{\text{平均粒径}} \times 100$$



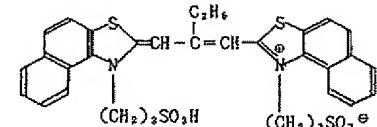
S D - 1



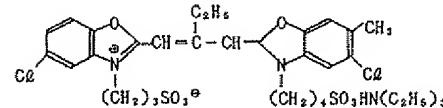
S D - 2



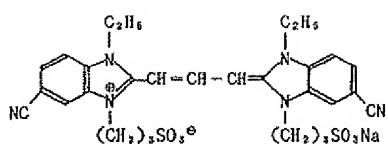
S D - 3



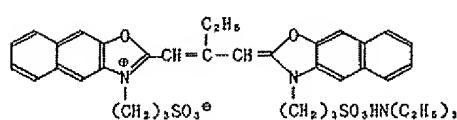
S D - 4



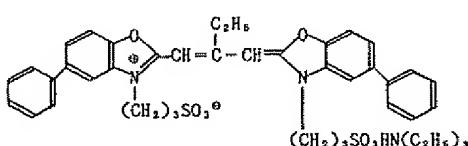
S D - 5



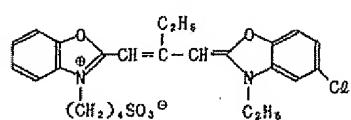
S D - 6



S D - 7

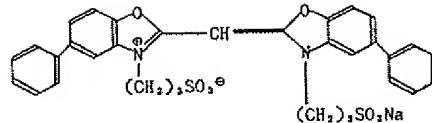


S D - 8

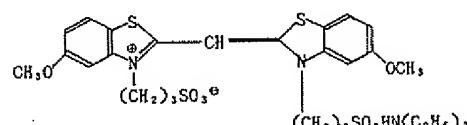


- 47 -

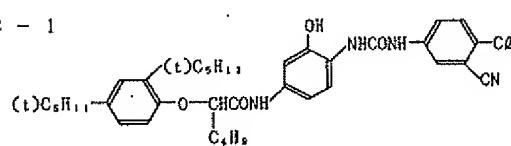
S D - 9



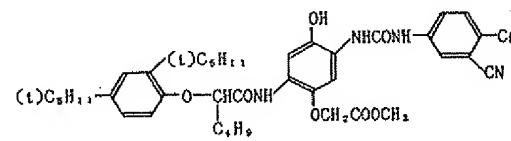
S D - 10



C - 1

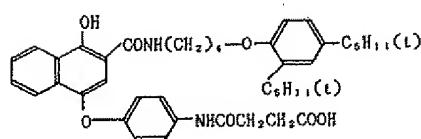


C - 2

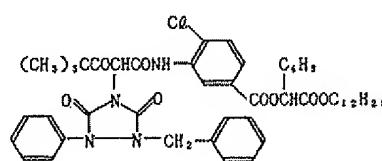


- 48 -

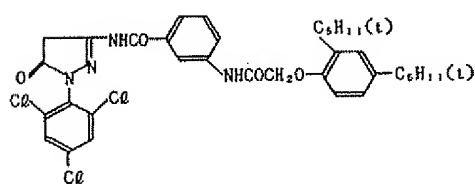
C - 3



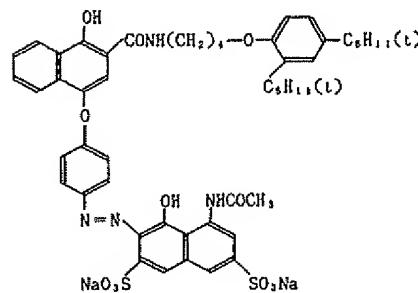
Y - 2



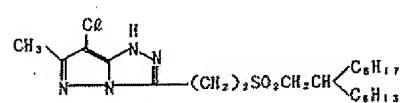
M - 1



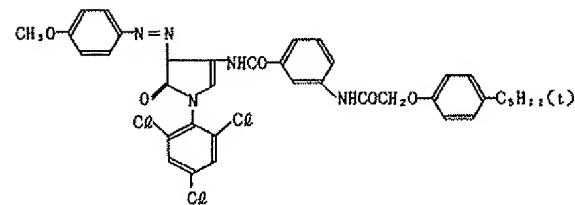
C C - 1



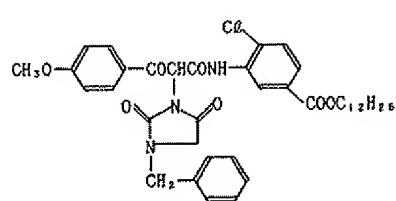
M - 2



C M - 1



Y - 1

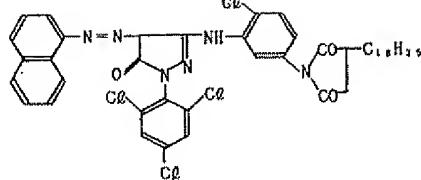


- 49 -

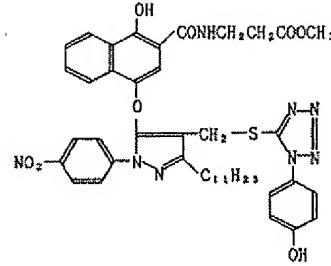
- 559 -

- 50 -

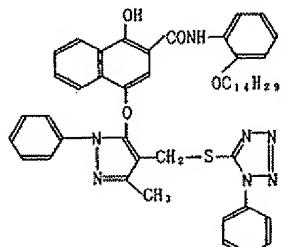
C M - 2



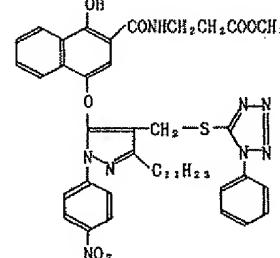
D - 3



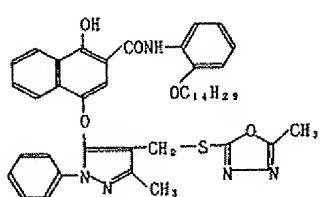
D - 1



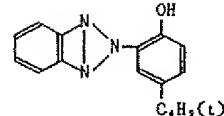
D - 4



D - 2



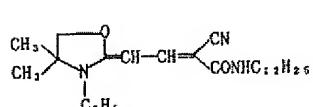
U V - 1



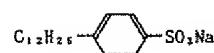
- 51 -

- 52 -

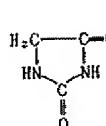
U V - 2



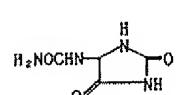
S u - 3



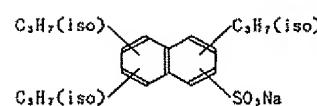
H S - 1



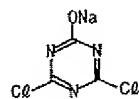
H S - 2



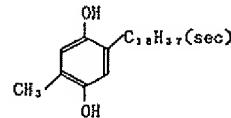
S u - 4



H - 1



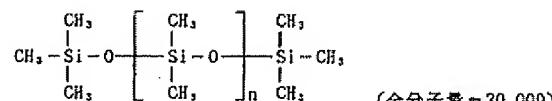
S c - 1



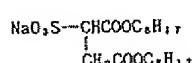
H - 2



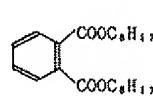
W A X - 1



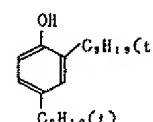
S u - 2



O II - 1



O II - 2



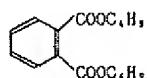
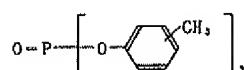
- 53 -

- 560 -

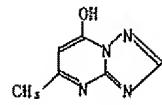
- 54 -

O II-3

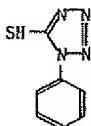
O II-4



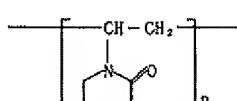
Stab-1



AF-1



AF-2



本発明の D S R 化合物は添加する各乳剤層のカブラーに対して 20 モル % 添加しコロイドミルにて同時乳化分散した。

E m-1-①, E m-2-①, E m-3-① の沃化銀含有率、分布の広さ、表面ハロゲン組成を変えないで平均粒径をコントロールした乳剤を用いて各試料を作

-56-

無水炭酸カリウム	37.5 g
臭化ナトリウム	1.3 g
ニトリロ三酢酸・3ナトリウム塩(1水塩)	
	2.5 g
水酸化カリウム	1.0 g

水を加えて 1 ℥ とする。

〈漂白液〉

エチレンジアミン四酢酸鉄(III)	
アンモニウム塩	100 g
エチレンジアミン四酢酸2アンモニウム塩	
	10.0 g
臭化アンモニウム	150.0 g
水酢酸	10 ml
水を加えて 1 ℥ とし、アンモニウム水を用いて	
pH = 6.0 に調整する。	

〈定着液〉

チオ硫酸アンモニウム	175.0 g
無水亜硫酸ナトリウム	8.5 g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3 g
水を加えて 1 ℥ とし、酢酸を用いて pH = 6.0 に	

製した。

このようにして表-1のごとく試料 101~112 を作成した。各試料を白色光を用いて短形波チャート露光したのち、下記の現像処理を行った。

処理工程 (38°C)

発色現像	3 分 15 秒
漂白	6 分 30 秒
水洗	3 分 15 秒
定着	6 分 30 秒
水洗	3 分 15 秒
・安定化	1 分 30 秒
乾燥	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りである。

〈発色現像液〉

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アニリン・硫酸塩	4.75 g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25 g
ヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩	2.0 g

-56-

調整する。

〈安定液〉

ホルマリン(37% 水溶液)	1.5 ml
コニダックス(コニカ株式会社製)	7.5 ml

水を加えて 1 ℥ とする。

得られた各試料について、下記要領で M T F 及び R M S 値を測定した。

鮮鋭度については、短形波チャート露光した試料をコニカマイクロデンシトメーター PDM-5 タイプ AR (コニカ(株)製) でスリット巾が縦 300 μ m、横 2 μ m の巾のスリットで濃度測定を行い入力に対する解像力を百分率値で求め、 M T F (Modulation Transfer Function) 値を求めた。空間周波数が 30 本/mm での M T F の相対値(試料 101 を 100 とした)で示した。

R M S 値は、最小濃度 + 0.7 の濃度を開口走査面積 250 μ m² のマイクロデンシトメーターで走査した時に生じる濃度値の変動の標準偏差の 1000 倍値を求め試料 101 を 100 とした相対値で示した。

又、処理安定性は前記発色現像処理条件 38°C 3

分15秒を中心に2分45秒、3分45秒の発色現像を行い得られた試料のガンマの差の絶対値 $|\Delta\gamma|$ で表示した。

(γ は最低濃度+0.3~1.2までの平均 γ)

測定機器はコニカ光学濃度計PDA-65型(コニカ(株)製)を用い、透過濃度を測定した。

結果を表-2に示す。



表-1

試料	赤感光性層			綠感光性層			青感光性層			備考	
	第3層 平均粒径 (μ m)	第4層 平均粒径 (μ m)	DSR化合物	第6層 平均粒径 (μ m)	DSR化合物	平均粒径 (μ m)	第7層 平均粒径 (μ m)	DSR化合物	平均粒径 (μ m)	DSR化合物	
1 0 1	0.38	—	0.64	—	0.38	—	0.64	—	0.38	—	0.64
1 0 2	0.38	—	0.64	DSR-27	0.38	—	0.64	DSR-30	0.38	—	0.64
1 0 3	0.27	—	0.55	—	0.27	—	0.55	—	0.27	—	0.55
1 0 4	0.25	—	0.50	—	0.25	—	0.50	—	0.24	—	0.50
1 0 5	0.25	—	0.50	DSR-27	0.25	—	0.50	DSR-30	0.24	—	0.50
1 0 6	0.23	—	0.47	DSR-27	0.23	—	0.47	DSR-30	0.22	—	0.47
1 0 7	0.23	DSR-27	0.47	DSR-27	0.23	DSR-30	0.47	DSR-30	0.22	DSR-2	DSR-2
1 0 8	0.23	—	0.47	DSR-27	0.23	—	0.47	DSR-30	0.22	—	0.47
1 0 9	0.21	—	0.40	DSR-27	0.21	—	0.40	DSR-30	0.21	—	0.40
1 1 0	0.21	—	0.40	DSR-27	0.27	—	0.55	DSR-30	0.21	—	0.40
1 1 1	0.21	—	0.40	—	0.21	—	0.40	DSR-30	0.21	—	0.40
1 1 2	0.18	—	0.35	DSR-27	0.18	—	0.35	DSR-30	0.18	—	0.35

表-2

試料No.	M T F (%)		R M S 値		Δ γ			備考
	R	G	R	G	R	G	B	
101	100	100	100	100	0.36	0.33	0.31	比較
102	108	109	92	91	0.32	0.30	0.29	"
103	101	100	93	92	0.38	0.36	0.34	"
104	103	102	89	88	0.40	0.38	0.36	"
105	114	115	81	79	0.27	0.26	0.24	本発明
106	116	118	78	77	0.26	0.23	0.22	"
107	123	124	75	74	0.24	0.22	0.21	"
108	120	121	76	76	0.27	0.24	0.23	"
109	122	123	73	72	0.25	0.24	0.23	"
110	119	118	75	89	0.30	0.35	0.27	比較
111	117	115	75	74	0.26	0.25	0.24	本発明
112	120	121	73	71	0.26	0.26	0.24	"

上記表-2 から明らかなように比較試料101～104はM T F は小さく、R M S 値は大きく、鮮銳性、粒状性が悪い。更に現像処理時間変化に対してγ変化が大きく現像処理安定性が劣る。比較試料110は鮮銳性、粒状性は改良されているものの現像処理安定性が劣化している。

本発明の試料105～109,111,112は鮮銳性、粒状

性及び現像処理安定性の改良結果が著しいことがわかる。

DSR化合物の分散方法としてカブラーとは別に同重量の高沸点溶剤O II-3 及び酢酸エチルに溶解し界面活性剤及びセラチン溶液と共に乳化分散したものを使用しても同じ効果が得られた。

実施例-2

実施例-1と同様に表-3のごとくDSR化合物を変え試料201～215を作成した。

ハロゲン化銀乳剤は実施例-1の試料109と同じ粒径のものを使用した。

試料201～215を実施例-1と同様に試料201を基準としたM T F 及びR M S , 更に| Δ γ | の測定を行った。

結果を表-4に示す。



表-3

試料No.	DSR化合物						備考	
	赤感光性層		緑感光性層		青感光性層			
	第3層	第4層	第6層	第7層	第9層	第10層		
201	—	—	—	—	—	—	比較	
202	—	DSR-12	—	DSR-30	—	DSR-2	本発明	
203	DSR-14	—	"	—	"	"		
204	DSR-19	—	"	—	"	"		
205	DSR-19	—	DSR-30	"	DSR-2	—	"	
206	—	DSR-27	—	DSR-2	—	DSR-2	"	
207	—	"	—	DSR-7	—	"	"	
208	—	"	—	DSR-14	—	"	"	
209	DSR-27	—	DSR-7	—	DSR-2	—	"	
210	—	DSR-27	—	DSR-30	—	DSR-3	"	
211	—	"	—	"	—	DSR-15	"	
212	—	"	—	"	—	DSR-32	"	
213	DSR-27	"	DSR-30	"	—	—	"	
214	—	DSR-37	—	DSR-38	—	DSR-38	"	
215	DSR-37	—	DSR-38	—	—	—	"	

(註) D S R 37及び38はカブラーに対して4モル% 使用した。



表-4

試料No.	M T F (%)		R M S 値		Δ γ			備考
	R	G	R	G	R	G	B	
201	100	100	100	100	0.42	0.39	0.36	比較
202	119	120	75	73	0.26	0.25	0.23	本発明
203	118	118	76	74	0.26	0.26	0.24	"
204	119	119	76	75	0.27	0.26	0.24	"
205	117	118	78	76	0.27	0.25	0.24	"
206	120	120	76	75	0.26	0.24	0.23	"
207	118	119	76	76	0.26	0.25	0.23	"
208	117	118	77	75	0.26	0.23	0.23	"
209	117	117	76	77	0.27	0.25	0.24	"
210	118	119	77	86	0.26	0.25	0.23	"
211	118	119	76	75	0.26	0.25	0.24	"
212	120	119	76	77	0.25	0.23	0.23	"
213	119	117	76	77	0.26	0.25	0.25	"
214	118	117	78	77	0.26	0.25	0.24	"
215	117	116	79	78	0.27	0.26	0.24	"

上記表-4 から明らかなように、本発明の試料202～215は比較試料201に比べM T F , R M S 値 | Δ γ | とも優れ鮮銳性、粒状性、現像処理安定性の向上に大きな効果があることがわかる。

